



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 234 849 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
28.08.2002 Patentblatt 2002/35

(51) Int Cl.7: **C08J 7/12**

(21) Anmeldenummer: **02003889.9**

(22) Anmeldetag: **21.02.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **23.02.2001 DE 10108723**

(71) Anmelder: **MESSER GRIESHEIM GmbH
65933 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Barbe, Joachim, Dr.
47918 Tönisvorst (DE)**
• **van Bonn, Rolf.
47269 Duisburg (DE)**
• **Rödel, Siegfried.
47807 Krefeld (DE)**

(54) **Verfahren zur Behandlung von Kunststoffoberflächen**

(57) Das Verfahren zur Behandlung von Kunststoffoberflächen durch Gasphasenfluorierung ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Reaktionskammer mit dem Behandlungsgut mit Kunststoffoberfläche auf einen Druck von vorzugsweise weniger als 10 mbar absolut evakuiert und ein fluorhaltiges Gasgemisch definierter Zusammensetzung, z.B. 10 Vol.-% Fluor in Stickstoff, in

die Reaktionskammer bis zum Erreichen eines Druckes im Bereich von 25 bis 250 mbar absolut eingeführt wird. Die Reaktion erfolgt vorzugsweise in Abwesenheit von Sauerstoff. Das Verfahren erlaubt reproduzierbare Reaktionsbedingungen und die Herstellung reproduzierbarer Oberflächeneigenschaften.

EP 1 234 849 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Kunststoffoberflächen durch Gasphasenfluorierung.

[0002] Die EP 0 566 883 B1 (interne Bezeichnung MG 1841) beschreibt ein Verfahren zur Fluorierung von Innenoberflächen von Kunststoffbehältern mit einem Gas, das z.B. 1 % Fluor enthält, bei einem Druck von 2 oder 10 bar und einer Oberflächentemperatur von 60-250 °C.

[0003] Weiterhin wird in der US-A-4 296 151 ein Fluorierungsverfahren beschrieben, bei dem ein Gemisch aus 90% N₂ und 10% F₂ so lange mit Überdruck in einen Behälter eingegeben wird, bis die in ihm enthaltene Luft verdrängt ist. Nach einer Behandlungsdauer von etwa 5 Minuten sind die Kunststoffteile für eine Lackierung ausreichend benetzbar. Das Verfahren erfordert relativ lange Behandlungszeiten.

[0004] Die EP 0 629 654 B1 beschreibt ein Verfahren zur Vorbehandlung von zu lackierenden Kunststoffteilen, wobei ein Behandlungsgas mit 3-5 Vol.-% Fluor, 10-16 Vol.-% Sauerstoff und einem Inertgas als restliches Gas bei einem absoluten Druck von 333 bis 400 mbar für eine Behandlungszeit von 10 bis 180 Sekunden eingesetzt wird. Nachteilig ist hierbei, daß nach dem Evakuieren nennenswerte Mengen an reaktivem Gas in der Vakuumkammer verbleiben. Während der Dosierung des Behandlungsgases treten deshalb inhomogene, undefinierte Gaszusammensetzungen auf.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Vorbehandlung von Kunststoffoberflächen bereitzustellen, das reproduzierbarer durchführbar ist.

[0006] Gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren mit den in Anspruch 1 beschriebenen Merkmalen.

[0007] Bei dem Verfahren zur Behandlung von Kunststoffoberflächen durch Gasphasenfluorierung wird eine Reaktionskammer mit dem Behandlungsgut mit Kunststoffoberfläche auf einen Druck von nicht mehr als 10 mbar absolut oder von einem Zehntel des Behandlungsdruckes oder weniger evakuiert und ein fluorhaltiges Gasgemisch definierter Zusammensetzung in die Reaktionskammer bis zum Erreichen eines Behandlungsdruckes eingeführt. Das Verfahren wird zur Gasphasenfluorierung thermoplastischer Kunststoffe, insbesondere von Polyolefinen wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder Polystyrol (PS), vorteilhaft eingesetzt.

[0008] Durch den Evakuierungsschritt vor der Einführung des fluorhaltigen Gasgemisches in dem Verfahren wird eine homogene Atmosphäre des Behandlungsgases erzielt. Die homogene Gasphase während der Behandlung mit dem fluorhaltigen Gasgemisch führt zu reproduzierbaren Bedingungen bei der Fluorierung und zu einer sehr gleichmäßigen Fluorierung der Oberfläche des Behandlungsgutes. Der Evakuierungsschritt bewirkt zudem einen geringen Sauerstoffgehalt in der Behandlungsatmosphäre. In der Regel liegt der Sauerstoffgehalt in der Behandlungsatmosphäre nicht höher als 1 Vol.-% Sauerstoff, vorzugsweise nicht höher als 0,5 Vol.-% Sauerstoff, besonders bevorzugt nicht höher als 0,2 Vol.-% Sauerstoff, insbesondere nicht höher als 0,1 Vol.-% Sauerstoff. Ein geringer Sauerstoffgehalt in der Gasatmosphäre während der Fluorierung wirkt sich günstig auf die Fluorierungsergebnisse aus.

[0009] Bei dem Verfahren wird als Behandlungsgas ein fertiges fluorhaltiges Gasgemisch (Fertiggemisch, vorge-mischtes Reaktionsgas) eingesetzt. Das Behandlungsgas enthält vorteilhaft 5 bis 15 Vol.-% Fluor (F₂). Das Behandlungsgas besteht vorzugsweise aus Fluorgas und einem inerten Gas wie Stickstoff oder einem Edelgas wie Helium oder Argon oder einem inerten Gasgemisch. Das Behandlungsgas ist vorzugsweise praktisch sauerstofffrei, das heißt das Behandlungsgas weist mindestens eine technische Sauerstofffreiheit auf, insbesondere enthält das Behandlungsgas weniger als 0,2 Vol.-% Sauerstoff, vorzugsweise weniger als 0,1 Vol.-% Sauerstoff. Das als Behandlungsgas eingesetzte Fertiggemisch besteht vorteilhaft aus 10 Vol.-% Fluor in Stickstoff (d.h. 90 Vol.-% Stickstoff). Bei dem Verfahren wird in der Regel zur Fluorierung die Gasatmosphäre in dem Behandlungsraum (in der Reaktionskammer) weitgehend oder praktisch vollständig durch das Behandlungsgas (Fertiggemisch) ersetzt. Das Reaktionsgas (fluorhaltiges Gas) wird als Fertiggasgemisch in Druckgasbehältern, insbesondere Druckgasflaschen, bereitgestellt.

[0010] Der Fluorierungsschritt in dem Verfahren erfolgt vorteilhaft in Abwesenheit von Sauerstoff (technische Sauerstofffreiheit; vorzugsweise weniger als 0,2 Vol.-% Sauerstoff im Behandlungsgas). Das bedeutet, daß nicht nur ein sauerstofffreies Fertiggemisch eingesetzt wird, sondern auch Maßnahmen getroffen werden, daß bei der Fluorierung die Sauerstofffreiheit des Behandlungsgases über die gesamte Behandlungszeit erhalten bleibt. Die weitgehende oder vollständige Sauerstofffreiheit während der Fluorierung wird durch eine Evakuierung des Behandlungsraumes (z. B. Vakuumkammer) mit dem Behandlungsgut auf einen absoluten Druck von vorteilhaft nicht mehr als 10 mbar (absolut) oder nicht mehr als einem Zehntel des späteren Behandlungsdruckes (siehe unten), besonders vorteilhaft weniger als 5 mbar, insbesondere weniger als 1 mbar, erreicht. Je niedriger der erreichte Druck bei der Evakuierung ist, um so günstiger für die Durchführung des Verfahrens. Beispielsweise wird bei einem Behandlungsdruck (Enddruck) von 250 mbar auf einen Druck von mindestens 25 mbar (absolut) evakuiert.

[0011] Zur Fluorierung wird das Fertiggemisch in den evakuierten Raum (Behandlungsraum, Reaktionskammer) eingeleitet bis der gewünschte Druck (Reaktionsdruck) erreicht ist. Die Reaktionskammer weist beispielsweise einen Raum mit einem Volumen von 1 bis 5 Kubikmetern auf.

[0012] Der Verfahrensschritt der Fluorierung beginnt mit der Zuführung des Fertiggemisches in den evakuierten Raum. Das Fertiggemisch wird dem Raum zugeführt bis ein vorbestimmter Druck (Enddruck) in dem Behandlungsraum

erreicht ist. Dieser Enddruck liegt vorteilhaft bei einem absoluten Druck im Bereich von 25 bis 250 mbar, vorzugsweise 50 bis 200 mbar, besonders bevorzugt 50 bis 150 mbar, insbesondere 75 bis 150 mbar. Dieser sogenannte Enddruck (Maximaldruck oder Behandlungsdruck) mit dem Behandlungsgas wird für einen bestimmten Zeitraum aufrechterhalten (in der Regel konstant gehalten). Zum Abschluß der Behandlung mit dem Fluorierungsgasgemisch wird der Behandlungsraum evakuiert. Der beim Evakuieren hergestellte Druck (Unterdruck) entspricht vorteilhaft dem Evakuierungsschritt vor der Fluorbehandlung. Danach wird der Behandlungsraum vorteilhaft mit einem Spülgas wie trockener Luft oder vorzugsweise Stickstoffgas gespült. In der Regel hat das Spülgas bei der Einführung in die Reaktionskammer Raumtemperatur. Die Spülung erfolgt vorteilhaft bei Unterdruck, z. B. bei 400 bis 800 mbar, insbesondere bei 600 mbar absolut.

[0013] Als Kontaktzeit des Behandlungsgutes mit dem Reaktionsgasgemisch (Fluor-Gasgemisch) wird das Zeitintervall von dem Beginn der Fluorgaszuführung bis zur Evakuierung des Behandlungsraumes auf ein Endvakuum bezeichnet. Zur präziseren Festlegung des Zeitintervalles wird als Anfangszeitpunkt die Zeit des Erreichens von einem absoluten Druck von 25 mbar bei der Fertiggasgemisch-Zufuhr und als Endzeitpunkt die Zeit des Erreichens von einem absoluten Druck von 25 mbar nach Absenkung des Enddruckes (oder Behandlungsdruckes) durch Evakuieren definiert. Als Behandlungszeit wird das Zeitintervall, in dem der Enddruck vorliegt, beginnend mit dem Erreichen des Enddruckes und endend mit dem Unterschreiten des Enddruckes durch Evakuieren, verstanden, wobei der Enddruck ein Druckwert oder ein Druckbereich sein kann. Beispielsweise kann der Enddruck kontinuierlich oder schrittweise während der Behandlung gezielt verändert werden. Die Kontaktzeit kann durch die erforderlichen Zeiträume für die Evakuierungsschritte (je nach Größe des Behandlungsraumes) mehr oder weniger lang sein. Die Behandlungszeit liegt im allgemeinen im Bereich von 1 Sekunde bis 10 Minuten, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 60 Sekunden, besonders bevorzugt im Bereich von um 5 bis um 30 Sekunden, insbesondere im Bereich von 10 bis 20 Sekunden. Die Kontaktzeit liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 30 Minuten, insbesondere 5 bis 15 Minuten.

[0014] Die Behandlung mit dem Fertiggasgemisch erfolgt im allgemeinen in einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 100° C, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 60° C, insbesondere im Bereich von 20 bis 50° C. Die Temperaturen beziehen sich auf die Temperatur des zugeführten Fertiggemisches und der Reaktionskammer zu Beginn der Behandlung. Die Temperatur in der Reaktionskammer kann sich während der Behandlung infolge der exothermen Reaktion erhöhen. Die Reaktionskammer wird vorzugsweise beheizt, besonders bevorzugt mit konstanter Beheizung, beispielsweise bei 35° C.

[0015] Es wurden besonders vorteilhafte Verfahrensbedingungen für die Vorbehandlung von Kunststoffoberflächen durch Gasphasenfluorierung gefunden, die in Tabelle 1 aufgeführt sind. Die Versuche wurden mit einer auf 35° C beheizten Reaktionskammer und Fertiggasgemisch von Raumtemperatur (in der Regel um 15 bis 30° C, z.B. 20 bis 25° C) durchgeführt. Während der Behandlung wurde das Behandlungsgas umgepumpt. Die Güte der durch die Fluorierung erhaltenen Oberflächen wurde anhand der bestimmten Oberflächenenergie ermittelt. Zur Prüfung der Vorbehandlung nach DIN 53364 wurde Testtinte eingesetzt, die bei der Fa. Ahlbrandt System GmbH, D-36341 Lauterbach/Hessen, erhältlich ist. Bei Versuch Nr. 2 wurde der Enddruck (Behandlungsdruck) schrittweise erhöht.

[0016] Eine außergewöhnlich kurze Behandlungszeit erlauben die Verfahrensbedingungen von Versuch Nr. 4 in Tabelle 1. Das besonders bevorzugte Verfahren wird dementsprechend mit einem Gasgemisch von 10 Vol.-% Fluor in Stickstoff bei Abwesenheit von Sauerstoff (mindestens technische Sauerstofffreiheit) bei einem Reaktionsdruck im Bereich von 120 bis 180 mbar, insbesondere um 150 mbar absolut, durchgeführt. Die anfängliche Temperatur bei der Fluorierung liegt vorzugsweise im Bereich von 15 bis 50° C, insbesondere im Bereich von 15 bis 30° C. Die extrem kurze Behandlungszeit ermöglicht einen besonders wirtschaftlichen Einsatz der Fluorierung.

[0017] Die Reaktion des fluorhaltigen Gasgemisches erfolgt vorzugsweise in einer abgedunkelten oder dunklen Reaktionskammer. Auf diese Weise werden photochemische Reaktionen vermieden, die zu unreproduzierbaren Ergebnissen führen können.

[0018] Mit dem Verfahren gemäß der Erfindung werden Kunststoffoberflächen erhalten, die vorteilhafte Oberflächenenergien (s. Tabelle 1) aufweisen und sehr gut lackierbar sind. Die Anwendung des Verfahrens ist nicht auf die Herstellung lackierbarer Kunststoffoberflächen begrenzt. Das Verfahren ist überall dort einsetzbar, wo eine Erhöhung der Oberflächenenergie von Kunststoffteilen oder kunststoffbeschichteten Teilen für eine nachfolgende Behandlung gewünscht ist, z.B. zum Verkleben, Bedrucken, Färben von Kunststoffen, z. B. PP oder PE. Die erhaltenen Oberflächeneigenschaften sind bei den Verfahren gemäß der Erfindung besonders reproduzierbar, insbesondere durch die Einwirkung von Gasgemischen mit definierter Zusammensetzung auf das Behandlungsgut.

Tabelle 1:

Reaktionsbedingungen und Versuchsergebnisse der Fluorierung						
Versuch	Fluorierung			Spülung		Oberflächenspannung
Nr.	Gemisch	Enddruck	Behandlungszeit	Druck (N ₂)	Anzahl	mN/m *
1	10% F ₂	75 mbar	3 Min	600 mbar	1	64
2	10% F ₂	100 mbar	3,5 Min	600 mbar	2	> 64
		+ 50 mbar	1 Min.			
		+ 75 mbar (gesamt 225 mbar)	1,3 Min			
3	10% F ₂	100 mbar	3 Min	600 mbar	1	64
4	10% F ₂	150 mbar	0,1 Min	600 mbar	2	59
5	10% F ₂	75 mbar	6 Min	600 mbar	2	64

* Ausgangswert 28 ~35 mN/m

Patentansprüche

- Verfahren zur Behandlung von Kunststoffoberflächen durch Gasphasenfluorierung, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Reaktionskammer mit dem Behandlungsgut mit Kunststoffoberfläche auf einen Druck von nicht mehr als 10 mbar absolut oder einem Zehntel des Behandlungsdruckes oder weniger evakuiert wird und ein fluorhaltiges Gasgemisch definierter Zusammensetzung in die Reaktionskammer bis zum Erreichen eines Behandlungsdruckes im Bereich von 25 bis 250 mbar absolut eingeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Reaktion des fluorhaltigen Gasgemisches durch Evakuieren der Reaktionskammer beendet oder begrenzt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei Einführen des fluorhaltigen Gasgemisches in die Reaktionskammer die Reaktionskammer eine Temperatur im Bereich von 15 bis 50 °C aufweist.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Behandlung der Kunststoffoberflächen mit dem fluorhaltigen Gasgemisch im wesentlichen in Abwesenheit von Sauerstoff erfolgt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das fluorhaltige Gasgemisch einen Fluorgehalt um 10 Vol.-% aufweist.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das fluorhaltige Gasgemisch aus Fluorgas und einem Inertgas oder Inertgasgemisch besteht.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das fluorhaltige Gasgemisch aus 10 Vol.-% Fluor in Stickstoffgas besteht.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das fluorhaltige Gasgemisch in eine abgedunkelte Reaktionskammer eingeführt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das fluorhaltige Gasgemisch im wesentlichen in Abwesenheit von Licht mit der Kunststoffoberfläche in Kontakt gebracht wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Reaktionskammer nach der Reaktion des fluorhaltigen Gasgemisches mit der Kunststoffoberfläche des Behandlungsgutes und nachfolgendem Evakuieren der Reaktionskammer mit einem fluorfreien Gas gespült wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 00 3889

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 198 32 559 A (ROSSMANITH ERICH) 3. Februar 2000 (2000-02-03) * Spalte 2, Zeile 2-10; Ansprüche 1,4,9,12; Beispiele *	1-10	C08J7/12
X	WO 96 25454 A (BASF AG ;BUESCHGES ULRICH (DE); KAREL LUTAR (SI); ZEMVA BORIS (SI)) 22. August 1996 (1996-08-22) * Seite 3, Zeile 25 - Seite 5, Zeile 15; Ansprüche 4-11 *	1-10	
X	EP 0 730 948 A (ROSSMANITH ERICH DIPL ING ;PROBST WERNER (DE)) 11. September 1996 (1996-09-11) * Spalte 6, Zeile 46 - Spalte 7, Zeile 41; Ansprüche; Abbildung 2 *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08J
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 5. Juni 2002	Prüfer Otegui Rebollo, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 3889

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-06-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19832559 A	03-02-2000	DE 19832559 A1	03-02-2000
WO 9625454 A	22-08-1996	DE 19505188 A1	22-08-1996
		AT 192179 T	15-05-2000
		AU 4622396 A	04-09-1996
		DE 59605055 D1	31-05-2000
		WO 9625454 A2	22-08-1996
		EP 0809670 A2	03-12-1997
		JP 11500156 T	06-01-1999
		US 5882728 A	16-03-1999
EP 0730948 A	11-09-1996	DE 19508743 A1	12-09-1996
		DE 59608226 D1	03-01-2002
		EP 0730948 A2	11-09-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82